

Treball Final de Màster



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH**

Escola Politècnica Superior d'Enginyeria
de Manresa

Inventari Europeu i de residus amb contingut de metalls d'interès estratègic i la seva caracterització

Màster en Enginyeria de Recursos Naturals

Curs 2018/2019

Autor: Òscar Jorba

Directora: Montse Solé

Manresa, 11 de gener de 2019

Resum

Les Terres rares tenen un paper molt important a l'actualitat donades les seves aplicacions en el món de l'energia i els materials d'alta tecnologia. Aquestes estan formades per 17 metalls, 15 dels quals formen part del grup dels lantànids (que van del lantà al luteci), l'escandi i l'itri. La massa atòmica d'aquests metalls és un factor determinant del pes del metall que el caracteritzarà com a metall pesant o lleuger. La presència mundial d'aquests metalls és bastant homogènia a l'escorça i es troben formant òxids que formen part de minerals. Un d'aquests minerals més importants és la bastnesita, que conté una proporció elevada d'Europi. Els dipòsits que conformen les terres rares presenten composicions diferents trobant-ne alguns amb presència de totes les terres rares existents i d'altres només 6 dels 17 elements. Així mateix, el principal productor de REE (Rare Earth Elements) és la Xina que es manté lluny dels seus competidors.

Les aplicacions que ocupen la major part del consum de Terres rares són el sector de l'automòbil i el ceràmic però també existeixen sectors amb consums menors però igual d'importants com els aliatges de metalls en bateries o additius per a vidres de precisió. La presència d'un o altre metall en aquestes aplicacions varia en funció de les propietats que aquesta requereix tenint com a exemple l'alta concentració de lantànids per a les bateries o elevada concentració de ceri en els vidres. L'inventari realitzat ens demostra que a Europa tenim una gran quantitat de residus que contenen terres rares malgrat no ser un continent capdavanter pel que fa a la extracció d'aquests metalls dels minerals. Els més destacables són els residus obtinguts a partir de processos metal·lúrgics i els residus electrònics i tecnològics.

En el primer cas hem vist residus com els fangs procedents del processament de la bauxita contenen quantitats substancials de terres rares potencialment recuperables com l'escandi i el ceri. En el segon grup destaquen residus electrònics com les bateries o els imants amb presència dels metalls d'interès. Es tracta de residus amb proporcions elevades de terres rares i per tant, amb un gran valor. Tenim residus com els les bateries, les quals presenten més d'un 10% de terres rares en la seva composició o un 20% en els imants permanents de Neodimi. La recuperació actual d'aquests metalls es realitza generalment mitjançant un lixiviant àcid que dissol el metall en un procés metal·lúrgic de recuperació (en alguns casos prèvia concentració). La biolixiviació és un procés poc utilitzat però potencialment més sostenible. Alguns estudis demostren recuperacions exitoses per alguns residus mitjançant mètodes de biolixiviació. Tenim com a exemple els fangs procedents de l'extracció de l'alumini, els quals utilitzen el fong *Penicillium* com a generador de lixiviant..

Paraules clau: terres rares, lantànids, residus, recuperació, biolixiviació, metal·lúrgia.

Abstract

Rare earth elements (REE) play a major role nowadays due to their applications in energy sources and in material sciences. They are constituted by 17 metals, of which 15 belong to the group of the lanthanides (ranging from lanthanum to lutetium), and the rest are scandium and yttrium. The atomic mass of these metals is a key factor on their weight, which will differentiate it in a light or heavy metal. The worldwide presence of these metals is quite homogeneous in the Earth's crust, and they are encountered in the form of oxides in minerals. One of the most important minerals is bastnaesite, which contains a high concentration of europium. The rare earth minerals deposits conformations present different compositions, some with all the 17 elements while others have only 6 of them. On the other hand, the main REE producer is China, leaving competitors far behind.

The industrial sectors which require the largest amount of REE are the automobile and ceramic factories, although there exist other sectors with lower consumptions but equal impact, such as metal alloys for batteries or additives for precision glasses. The presence of these metals varies depending on the product at hand. For instance, batteries require a high concentration of lanthanides whereas glasses contain considerable amounts of cerium. The waste inventory made shows us that the amount of REE in European residues is substantially high being the most striking examples the residues obtained as metallurgic byproducts and also devalued products.

In the first case, we have seen that metallurgic and other residues such as mud resulting from aluminum extraction may be composed of substantial quantities of REE, like scandium or cerium. In the second case, we have found rare earth elements containing residues in devalued electronic products. There exist residues such as batteries containing more than 10% of rare earths or permanent magnets with more than 20% and being Nd the main element. The recovery of these metals can be attained by employing a leaching agent that dissolves the metal in metallurgical engineering (previous concentration, in some cases). Bioleaching is a sustainable process rarely used too much in recuperation processes. Some studies have achieved successful recoveries rare earths by means of this technique such as red mud coming from aluminum generation from bauxite. This technique achieves an extraction of rare earth by using *Penicillium fungi* as leach generator.

Keywords: Rare earths elements, lanthanides, waste, recovery, bioleaching, metallurgy.

Índex

1. Introducció.....	4
1.1. Les Terres rares.....	4
1.1.1. Distribució i explotació.....	5
1.1.2. Característiques fisicoquímiques de les Terres rares.....	7
1.1.3. Minerals que presenten terres rares: Caracterització.....	8
1.1.4. Consum i aplicacions de les Terres rares.....	10
1.2. Obtenció i recuperació d'aquests metalls.....	13
1.3. La Biolixiviació com a alternativa.....	13
2. Objectius.....	15
3. Resultats.....	16
3.1. Inventari de residus amb terres rares.....	16
3.1.1. Residus procedents de la metal·lúrgia i altres.....	17
3.1.2. Residus electrònics i tecnològics.....	23
3.2. Processos de recuperació actuals.....	33
3.2.1. Processos per a residus procedents de la metal·lúrgia i altres processos químics.....	33
3.2.2. Processos per a residus electrònics i tecnològics.....	34
3.3. Recuperació per biolixiviació.....	36
4. Conclusions.....	38
5. Bibliografia.....	40

1. Introducció

Les terres rares o també denominades metalls d'interès estratègic són aquells metalls que formen part del període 6 de la taula periòdica dels elements format per un total de 17 elements com el ceri o el luteci. Tots ells presenten la característica que sempre es troben en la seva forma d'òxid. Aquest tipus de metall s'acostuma a trobar a l'escorça terrestre. En cap cas la denominació de terra "rara" fa referència a l'escassetat del metall. (Lopez, 2015).

Aquest projecte permetrà disposar de les característiques principals dels les terres rares i per tant de cada un dels metalls que les formen. A més ens aportarà la informació dels orígens actuals d'aquests metalls i de les seves aplicacions. Finalment farem un extens inventari dels residus que contenen aquest tipus de metalls en el marc d'un projecte de recuperació d'aquests.

1.1. Les terres rares

Les terres rares són 17 elements de la taula periòdica. En primer lloc hi ha els lantànids, el número atòmic dels quals varia del 57 al 71 i els conformen el lantà, ceri, praseodimi, Neodimi, prometi, samari, europi, gadolini, terbi, disprosi, holmi, erbi, tuli, iterbi i luteci, per altra banda tenim l'escandi i l'itri. (Binnemans et al; 2013). No obstant aquest metalls s'acostumen a

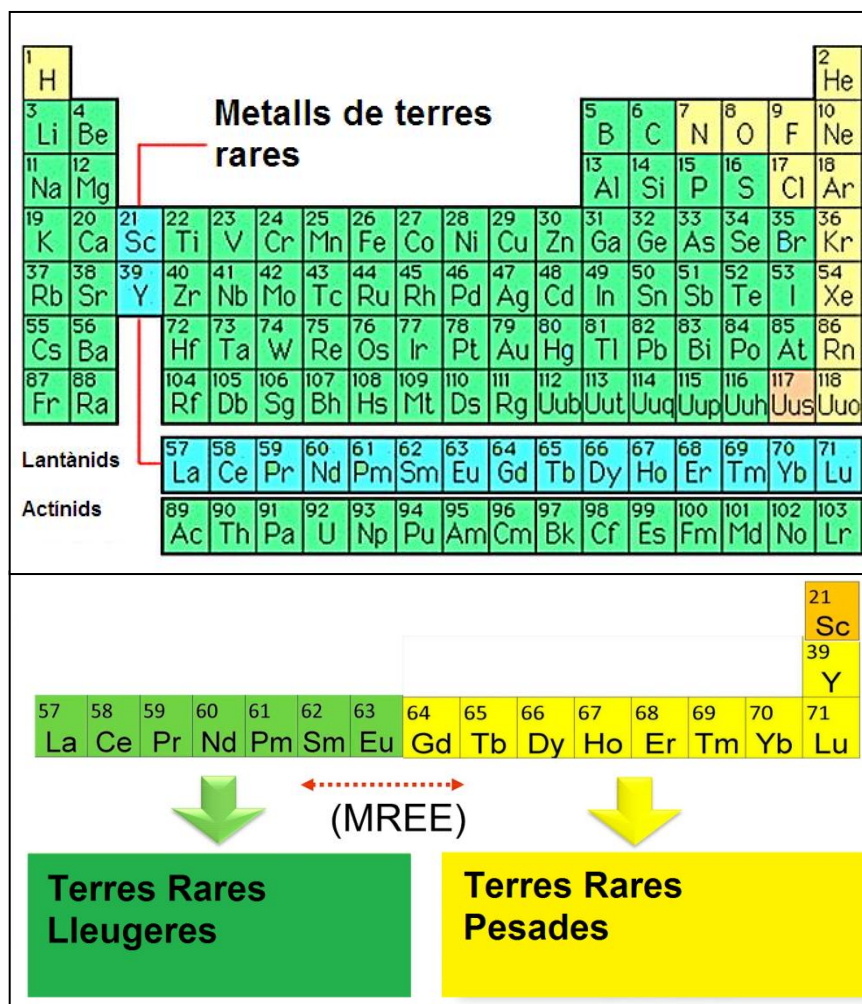


Figura 1 : Ubicació dels metalls en la taula periòdica. (Enernews, 2018)

dividir en dos grups en funció de la seva massa atòmica tenint de “La” a “Sm” els de baixa massa atòmica i considerades terres rares lleugeres i de “Gd” a “Lu”, els d’alta massa atòmica i considerats terres rares pesants.

1.1.1. Distribució i explotació

La distribució de terres rares, és força homogènia en tot el planeta, ja que trobem 34 països que contenen dipòsits en tots els continents. Al continent Europeu, 6 països tenen reserves d’aquests metalls sent Groenlàndia el més afavorit.

D'altra banda, com podem observar a la figura 2, el país amb majors reserves del món és la Xina, amb el 36% del conjunt de les reserves mundials.

No obstant aquestes dades, no tots els dipòsits son rendibles per a ser explotats i tampoc tenen les mateixes composicions i

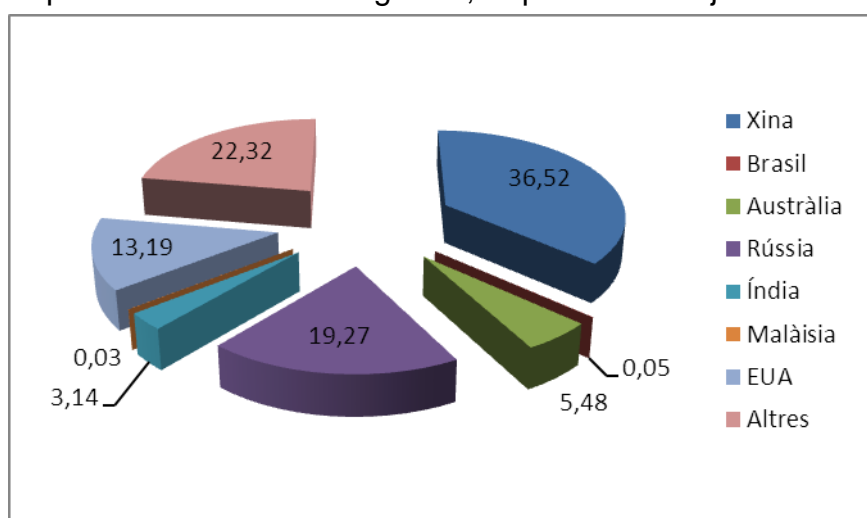


Figura 2: Reserves totals de terres rares l'any 2009 en percentatge (Zhanheng, 2010).

Número atòmic	Elements	Mountain Pass	Bayan Obo	Green cove spring	Lebat	Longnan	Xunwu	Bear Lodge	Strange lake
57	La	33,8	23	17,5	1,2	1,8	43,3	30,4	4,6
58	Ce	49,6	50	43,7	3,1	0,4	2,4	45	12
59	Pr	4,1	6,2	5	0,5	0,7	7,14	4,7	1,4
60	Nd	11,2	18,5	17,5	1,6	3	30,15	15,8	4,3
62	Sm	0,9	0,8	4,9	1,1	2,8	3,9	1,8	2,1
63	Eu	0,1	0,2	0,2	-	0,1	0,5	0,4	0,2
64	Gd	0,2	0,7	6	3,5	6,9	4,21	0,7	2,5
65	Tb	-	0,1	0,3	0,9	1,3	-	0,1	0,3
66	Dy	-	0,1	0,9	8,3	7,48	-	0,2	8,2
67	Ho	-	-	0,1	2	1,6	-	0	1,7
68	Er	-	-	-	6,4	4,9	-	0	4,9
69	Tm	-	-	-	1,1	0,7	-	>0,01	0,7
70	Yb	-	-	0,1	6,8	2,5	0,3	0,5	4
71	Lu	-	-	-	1	0,4	0,1	>0,01	0,4
29	Y	0,1	-	2,5	61	65	8	>0,01	52,7

Taula 1: Principals dipòsits mundials de terres rares i composicions de cada un, en percentatge. (Zhanheng, 2010).

concentracions.

Si ens fixem en l'aspecte qualitatiu, veiem que les reserves presenten diferències significatives segons la zona explotada

Zones mineres com "Mountain pass" a l'estat de Califòrnia dels EUA, la presència d'elements amb número atòmic superior a 6 és quasi nul·la, en canvi en el dipòsit de "Longnan", en una regió Xinesa, la presència de tots els metalls de terres rares hi és més homogènia.

Aquest factor pot afavorir que uns dipòsits tinguin més interès que d'altres.

Òxid	Preu (USD/Kg)			
	2004	2007	2011	2016
ceri	1,57	2,5	102,00	4,2
lantà	1,6	3,1	104,1	5,5
praseodimi	7,44	28	197,3	82
neodimi	5,65	29	234,4	86
disprosi	31	115,7	1449,8	385
europi	292	492,9	2842,9	470
terbi	341	555	2334,2	-

Taula 2: Evolució dels preus dels principals metalls d'interès estratègic entre el 2004 i 2016. (Ibarra et al; 2007).

El principal productor de Terres Rares ha estat la Xina al llarg de les darreres dues dècades a molta distància de qualsevol altre país i representant el 94,2% de la producció mundial. Tot i les fortes diferències pel que fa a producció per països, el 2011 es va produir un canvi de tendències causat per la pujada de taxes que provocà un augment dels preus d'aquests metalls que van fer activar nous dipòsits de producció d'aquest recurs en altres països del món (Binemanns et al; 2015).

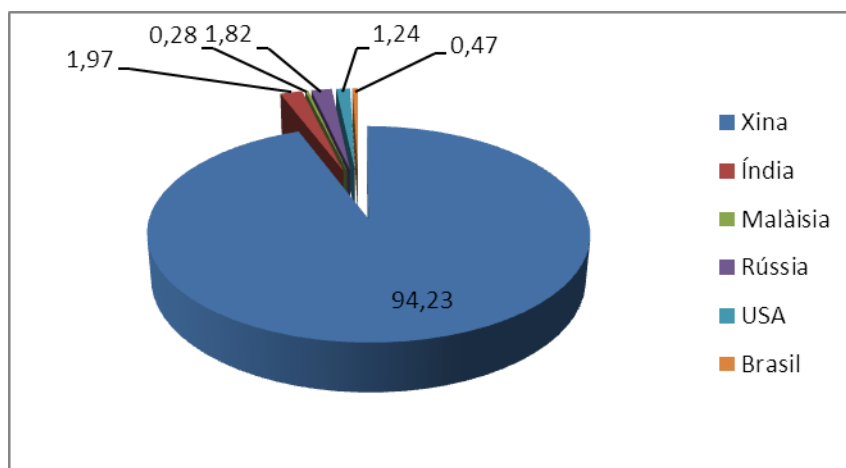


Figura 3: Producció mundial de terres rares per països. (Zhanheng, 2010)

Si analitzem la taula 2 sobre la evolució dels preus dels principals metalls de terres rares, observem que en la evolució dels preus des de principi del segle XXI, aquests es van disparar al voltant de l'any 2011 degut a la forta demanda causada per la funcionalitat en aplicacions electròniques. No obstant, aquesta situació es va revertir ja que la explotació de nous dipòsits 5 anys més tard en va fer tornar a baixar els preus.

1.1.2. Característiques físico - químiques de les terres rares

Les terres rares les trobem formant òxids que contenen enllaços covalents. Aquests metalls disposen d'isòtops, el número dels quals varia en funció del metall, tenint fins a 7 isòtops per al neodimi (sent el de número màssic 142 el més abundant) o tan sols 2 isòtops per al lantà (sent el de número màssic 139 el més abundant) (Henderson, 1984).

Element	Símbol	Número Atòmic	Abundància terrestre(p pm)	Punt de fusió(°C)	Punt d'ebullició (°C)	Densitat (g/cm ³)
Ittri	Y	39	28	1522	3338	4469
Lantà	La	57	18	918	3464	6145
Ceri	Ce	58	46	798	343	6770
Praseodimi	Pr	59	5,5	931	3520	6773
Neodimi	Nd	60	24	1021	3074	7007
Prometi	Pm	61	-	1042	3000	7260
Samari	Sm	62	6,5	1974	1794	7520
Europi	Eu	63	1,0	822	1529	5243
Gadolini	Gd	64	6,4	1313	3273	7900
Terbi	Tb	65	0,9	1356	3230	8229
Disprosi	Dy	66	4,5	1412	2567	8550
Holmi	Ho	67	1,2	1474	2700	8755
Erbí	Er	68	2,5	1529	2868	9066
Tuli	Tm	69	0,2	1545	1950	9321
Íterbi	Yb	70	2,7	819	1196	6965
Luteci	Lu	71	0,8	1663	3402	9840

Taula 3: Principals propietats físiques dels metalls de terres rares. (Sastri et al; 2003)

La taula 3 ens informa sobre les propietats físiques dels principals elements que formen les terres rares. Si ens centrem en les densitats, observem que aquesta és proporcional al número atòmic de l'element. D'altra banda, els punts d'ebullició i de fusió no mostren una relació proporcional amb el número atòmic ja que oscil·len aleatòriament entre els 750 C° i els 1660 C° pel que fa al punt de fusió i entre els 1800 °C i els 3500 °C pel que fa al punt d'ebullició.

Destaquem els punts de fusió elevats pel que fa a al ceri, l'itri, lantà. Els punts d'ebullició tampoc són proporcionals als de fusió, ja que veiem casos en els que hi ha una diferència de 2500°C (Ce) entre el punt d'ebullició amb el de

fusió i d'altres tan sols de 700°C (Sm). Si centrem atenció als valors de l'abundància terrestre, veiem que els més abundants són també, aquells amb menor número atòmic, tenint l'itri al capdavant, el ceri o el lantà amb valors de 28, 46 i 18 ppm respectivament. D'altra banda, aquells amb major número atòmic tenen una abundància menor (Lu, 0,8 ppm o Tm, 0,2 ppm).

1.1.3. Minerals que presenten terres rares: Caracterització.

Les terres rares no es troben en el seu estat elemental al medi ambient. Aquests, es troben a la escorça terrestre formant minerals complexos. Existeixen més de 200 minerals en els que les terres rares formen part de la seva composició. Entre aquests metalls, el ceri és el més abundant. Els minerals contenidors d'aquests metalls més destacats i utilitzats a gran escala són la monazita, la bastnesita o el xenotí. Pel que fa a la monazita, es tracta d'un ortofosfat de Tori. La bastnesita és un fluorcarbonat que també conté terres rares presentant contingut d'europi elevat (Gupta et al; 2005).



Figura 4: Vista dels minerals més importants contenidors de terres rares. (miningpress.com, 2017).

Mineral	Formula	Contingut de terra rara (en %)
Aeschynita	(Ce, Ca, Th)(Ti, Nb) ₂ O ₆	Ce ₂ O ₃ 15,5-19,5 (Y,Er) ₂ O ₃ 0,9-4,5
Bastnasita	(Ce, La, Pr)(CO ₃)F	Ce ₂ O ₃ 36,9-40,5 (La, Pr...) ₂ O ₃ 16-30
Euxenita	(Y, Ce, Ca, U, Th)(Ti, Nb, Th) ₂ O ₆	(Y, Er) ₂ O ₃ 18,2+27,7 (Ce, La...) ₂ O ₃ 16-30
Fergusonita	(Y, Sr, C, U)(Nb, Ta, Ti)O ₄	Y ₂ O ₃ 31-42 (Ce, La...) ₂ O ₃ 0,9-6 Er ₂ O ₃ 0-14
Loparita	(Y, Ce) ₂ FeBe ₂ Si ₂ O ₁₀	(Ce, La...) ₂ O ₃ 32-34
Monazita	(Na, Ca, Ce, Sr) ₂ (Ti, Ta, Nb) ₂ O ₆	(Ce, La...) ₂ O ₃ 50-68
Ortita	(Ca, Ce) ₂ (Al, Fe) ₃ Si ₃ O ₁₂ [O, OH]	Ce ₂ O ₃ 0-6 ; La ₂ O ₃ 0-7 Y ₂ O ₃ 0-8
Parisita	Ca(Ce, La...) ₂ (CO ₃)F ₂	Ce ₂ O ₃ 26-31 (La, Nd...) ₂ O ₃ 27,3-30,4 ; Y 8
Priorita	(Y, Er, Ca, Th)(Ti, Nb) ₂ O ₆	(Y, Er) ₂ O ₃ 21,1-28,7 Ce ₂ O ₃ 3,7-4,3
Samarskita	(Y, Er, U, Ce, Th) ₄ (Nb, Ta) ₆ O ₂	Y ₂ O ₃ 6,4-14,5 Er ₂ O ₃ 2,7-13,4 Ce ₂ O ₃ 0,25-3,2 La ₂ O ₃ 0,37-1;

Taula 4: Principals minerals contenidors de terres rares i característiques. (Gupta et al; 2005).

Per últim, el xenotí és un ortofosfat de terres rares ítriques que conté petites quantitats de ceri i tori (Saez et al; 2000). Les terres rares es presenten en forma d'òxids; tant és així, que la denominació de "rara" fa referència a la presència d'oxigen, i no a la seva abundància. Aquests òxids i diòxids estan al mateix temps agregats a minerals (Creces, 2012).

La taula 4 mostra d'una banda, les composició químiques dels minerals més destacats que contenen els metalls esmentats. D'altra banda podem observar els percentatges de cada tipus d'òxid de metall i altres constituents del mineral en les columnes 3 i 4 (Gupta et al; 2005). També observem que les terres rares presents en els minerals, presenten unes propietats químiques similars ja que totes elles formen ions trivalents estables de mides semblants (Mantilla-Figueroa et al; 2002).

Els potencials de ionització (l'energia que es requereix per a arrencar un electró de la capa de valència) dels elements de les terres rares són relativament baixos, és a dir, són molt electropositius. En conseqüència, generen compostos essencialment iònics. Tot i que tots els elements formen cations del tipus M^{3+} , alguns d'ells també presenten estats d'oxidació de +2 i +4, menys estables però que el +3 (Gupta et al; 2005).

Element	Monazita	%	Bastnesita	%	Xetoní	%
La	23	93	32	98,7		10,6
Ce	46		50			
Pr	6		4			
Nd	19		13			
Sm	3	4,7	0,5	0,75	1,2	4,8
Eu	0,01		0,1		0,01	
Gd	1,7		0,15		3,6	
Tb	0,16	0,9	-	0	1	4,6
Dy	0,5		-		7,5	
Ho	0,09		-		2	
Er	0,13		-		6,2	
Tm	0,01		-		1,27	
Yb	0,06		-		6	
Lu	0,006		-		0,63	
Y	2	2	-		60	60

Taula 5: contingut de terres rares (%) per als 3 minerals més destacats que la contenen (Sastri et al; 2003).

A la taula 5, observem els percentatges de cada metall que presenten els minerals més destacats tenint en compte que existeixen 200 minerals que contenen terres rares. Així doncs, veiem el cas de la monazita, que conté un ventall molt ampli dels metalls de les terres rares amb proporcions que oscil·len des dels 0,006% (Lu), als 46% (Ce). Per altra banda, tenim el mineral "bastnesita" que conte un ventall menys ampli de terres rares amb percentatges que oscil·len dels 0,1% (Eu) al 50% (Ce).

1.1.4. Consum i aplicacions de les terres rares

Les terres rares i els materials que les conformen, tenen diverses aplicacions en diferents àmbits productius però sobretot en equips d'alta tecnologia. Aquests tipus de metalls els podem trobar en aparells com les pantalles de televisió, equips de so, làmpades fluorescents, automòbils, etc. (Saez et al; 2000).

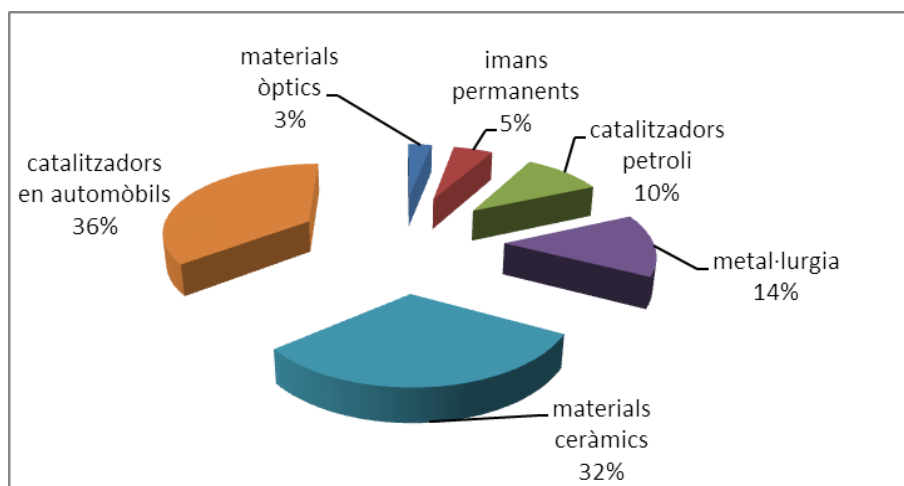


Figura 4: Consum de terres rares en les seves principals aplicacions (Saez et al; 2000).

Tal com veiem en la figura, hi ha molts sectors productius que requereixen d'aquest tipus de metalls destacant el sector dels materials ceràmics seguit dels catalitzadors dels automòbils. Amb aquest gràfic podem intuir i fer-nos una idea de quins seran els principals residus i conseqüentment podem preveure quins orígens tindran els residus que continguin les terres rares. (Saez et al; 2000).

Aplicació	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Altres
Imants	-	-	23,4	69,4	-	-	-	-	-	-	-
Aliatges de Bateria	50	33,4	3,3	10	3,3	-	-	-	-	-	-
Metal·lúrgia	26	52	5,5	16,5	-	-	-	-	-	-	-
Catàlisi	5	90	2	3	-	-	-	-	-	-	-
FCC	90	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polit en	31,5	65	3,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Additius de vidres	24	66	1	3						2	4
Fòsfors	8,5	11	-	-	-	4,9	1,8	4,6	-	69,2	-
Ceràmiques	17	12	6	12	-	-	-	-	-	53	-
Altres	19	39	4	15	2	-	1	-	-	19	-

Taula 6: Metalls de terres rares que requereix cada sector, en percentatge. (Binnemans et al; 2013).

La taula 6 posa en valor els requeriments de cada un dels metalls per a cada aplicació d'ús humà. Observem que les propietats de cada metall li donen una funció o una altra trobant que per als fòsfors es requereix majoritàriament itri i pels processos catalítics es requereix principalment de ceri.

	1973	1974	1975	1976	1977	1984	1990
Catàlisi	29	34	36	38	39	43	33
Metal·lúrgia	46	44	45	32	34	22	25
Vidres i ceràmiques	24	20	17	28	26	31	37
Fòsfors	3	2	2	2	1	4	5

Taula 7: Evolució del consum del total de les terres rares per a cada sector (en %) (Sastri et al; 2003)

La Taula 7 ens mostra que al llarg de les últimes dècades els percentatges de terres rares requerides per cada sector ha patit variacions. D'aquesta manera, observem que el sector de la ceràmica i del vidre, ha augmentat la cobertura i en canvi el sector de la metal·lúrgia ha deixat de ser el sector més important pel que fa a la demanda d'aquests materials.

Donada la necessitat de fer un inventari en el corrent treball, caldrà caracteritzar les principals aplicacions que tenen tots aquells materials que contenen terres rares.

Les principals aplicacions amb contingut de terres rares són les següents.

Els imants permanents són un tipus d'imant que es caracteritza per generar un camp magnètic persistent. Els imants permanents poden ser naturals o artificials (Saez et al; 2000). Les principals aplicacions dels imants permanents són en els motors elèctrics i els generadors d'energia. Els imants permanents més utilitzats són els imants de neodimi (NdFeB) (Cui et al; 2018). Les propietats més destacables que donen als imants permanents als productes que se'n deriven és l'alta densitat d'energia magnètica (del valor de 450KJ/m^3) tractant-se d'una energia no aconseguida amb qualsevol altre tipus de material. Tanmateix trobem un altre tipus d'imant amb aplicacions més específiques. Es tracta de l'imant de samari (SmCo) (Dotto et al; 2018)

Emmagatzematge de bateries: Aquest tipus d'aplicació consisteix en un aliatge químic energètic capaç de transformar-se en energia elèctrica. Trobem les bateries anomenades Cèl·lules primàries (cells) i cèl·lules secundàries, sent les primeres les d'un sol ús i les segones, les reutilitzables. El l'antà és el metall d'interès que conté aquest producte i té una alta capacitat d'emmagatzemar electricitat en aquestes bateries i a la vegada aportar-li un bon rendiment. Les bateries de liti, (LiMH) són les úniques que contenen terres rares a més d'altres metalls. (Sakai et al; 1992).

Els Catalitzadors i FCC: Els catalitzadors són els responsables del craqueig d'hidrocarburs en el procés de refinament del petroli. Esdevé el sector amb més consum de terres rares com el lantà i el ceri. Les terres rares augmenten l'eficiència dels catalitzadors i conseqüentment, augmenta l'acidesa del fluid (i facilita el trencament de les molècules orgàniques d'alt pes molecular). Al mateix temps, milloren l'estabilitat tèrmica. (Saez et al; 2000).

La pols per a polir vidre requereix de ceri com a metall principal. El procés consisteix en una abrasió mecànica en la superfície del vidre. L'òxid de ceri s'utilitza en aplicacions d'alta tecnologia com per exemple el polit de vidres d'ulleres, lupes, televisors, miralls o lents òptiques. (Binnemans et al; 2013).

Els additius dels vidres i ceràmiques presenten la gran característica dels fenòmens d'interacció (absorció, emissió, refracció, etc.) en el marge òptic corresponent a radiacions de longituds d'ona compreses entre els 200nm (ultra violeta) i 3µm (infraroig). Les terres rares són les responsables que aquest material presenti aquestes característiques usant majoritàriament el lantà, l'iterbi i el gadolini (Saez et al; 2000). Pel que fa a les ceràmiques, la presència d'òxids de metalls de terres rares fan aquest material més fort i estable. Aquests metalls li donen a la vegada unes propietats semiconductores. (Guanming et al; 2007).

Els fòsfors, son considerats els materials que tenen luminescència. Aquests materials són sòlids i tenen la capacitat d'absorbir energia emetent un espectre d'emissió. Aquest espectre és produeix gràcies a la forta presència de lantà i ceri en el material. La luminescència que emeten es deu a l'excitació dels electrons que les conformen (Binnemans et al; 2013).

A continuació s'exposa una mostra de les principals aplicacions de cada sector

Producte obtingut	Principals aplicacions
Imants permanents	Pastilles guitarres elèctriques
	Ressonància magnètica
	Generadors elèctric per turbines de vent
	Motors elèctrics
	Generadors d'energia
	Altaveus i auriculars
	Discs durs
Bateries NiMH (aliatge)	Cotxe elèctric
	Aspirador
	Telèfon sense fils
	Altres aparells que usin bateries NiMH
Catalitzadors	Refineries de Petroli
	Convertidors catalítics
	Additius del dièsel
	Depuradores
Polis per a polir vidres	Vidres d'òptica
Additius de vidres i ceràmiques	Aparells luminescents
	Làsers

Fòsfors	Pigments
	Fibra òptica
	Ceràmiques tenaces
	Tubs de rajos catòdics
	Pantalles
	Llums fluorescents

Taula 8: Principals aplicacions dels terres rares en el sector electrònic i tecnològic (Binnemans et al; 2013, Binnemans et al; 2015).

1.2. Obtenció i recuperació d'aquests metalls

El mètode més utilitzat en la recuperació de terres rares presents en minerals o en residus és la lixiviació, que és un procés hidrometal·lúrgic en el qual un dissolvent líquid es posa en contacte amb un sòlid polvoritzat perquè es produeixi la dissolució d'un dels components del sòlid, per a poder separar-ne els components. Es considera un mètode d'extracció sòlid-líquid. Aquest procés s'aplica a les roques que contenen òxids ja que aquestes es poden atacar fàcilment pels àcids. (Morais et al; 2004).

Tenint en compte que es tracta d'un procés hidrometal·lúrgic, aquest és un procés de la metal·lúrgia que cobreix la extracció i recuperació de metalls utilitzant solucions líquides, aquoses o orgàniques. (Morais et al; 2004).

La extracció solvent d'aquests metalls és una tasca difícil i per això, cada metall disposarà d'un procés diferent en funció de les seves propietats (Morais et al; 2004).

1.3. Biolixiviació com a alternativa

La biolixiviació un procés natural de dissolució resultat de l'acció d'un conjunt de bacteris que tenen l'habilitat de desoxidar els minerals sulfurats (que queden reduïts) i d'aquesta manera es poden alliberar els valors metàl·lics que els contenen. Antigament es creia que es tractava d'un procés químic fins descobrir que l'agent catalitzador eren les bacteries *sulfo* i *ferro* oxidants. En termes generals, la biolixiviació és un procés que serveix per extreure metalls de valor, el producte final dels quals és una solució àcida que conté el metall de valor en la seva forma soluble. (Guerrero, 2011).

Gràcies a les característiques d'aquest procés, el mètode explicat també s'utilitza per a processos de recuperació de metalls en terres rares.

Les principals avantatges d'aquest procés són

- Requeriments de poca inversió, es tracta doncs, d'un mètode més econòmic (Guerrero; 2011).

- Costos d'operacions hidrometal·lúrgiques baixos (Guerrero, 2011).
- Absència de contaminació durant el procés.(Guerrero, 2011)
- Un dels seus avantatges principals és la flexibilitat: els microorganismes s'adapten fàcilment a condicions de vida canviants i extremes.
- El tractament biohidrometallúrgic dels residus sòlids és similar als cicles biogeoquímics naturals del metall i redueix la demanda de recursos. Aquesta tecnologia és respectuosa amb el medi ambient (en comparació amb el mètode químic) i es considera una tecnologia verda (genera menys quantitat de residus) (Willner et al; 2013).
- La biolixiviació pot ser un mètode per extreure metalls que es presentin en baixes concentracions i que siguin impossibles de recuperar en altres tecnologies. (Willner et al; 2013).

2. Objectius:

Els objectius principals del present treball són:

- Inventariar i classificar els residus amb contingut de terres rares segons l'origen d'aquest.
- Obtindre informació mitjançant recerca bibliogràfica de tots aquests residus que es generin a Europa i determinar-ne les característiques qualitatives i quantitatives.
- Determinar, els mètodes convencionals utilitzats actualment per recuperar les terres rares de tots els residus inventariats.
- Cercar informació d'aquells residus que actualment ja siguin tractats per mètodes que utilitzin la biolixiviació com a eina de recuperació dels metalls d'interès.

3. Resultats

3.1. Inventari de residus amb terres rares.

Al realitzar la recerca bibliogràfica hem observat que els residus contenidors de terres rares, es dividien en dos grans grups.

En el **primer grup**, distingim una sèrie de residus amb orígens diferents però principalment obtinguts com a resultat de processos metal·lúrgics i altres processos químics. Es tracta d'un grup divers que abraça aquells residus derivats del processament de la Bauxita (procés metal·lúrgic pel qual s'obté l'Alumini) però també inclou residus derivats d'incineracions de combustibles fòssils com el carbó, les cendres de les quals tenen interès en el camp de les terres rares.

D'altra banda, en un **segon grup** distingim els residus electrònics i tecnològics. És a dir, tots aquells productes que havien tingut un valor en aplicacions del segle XXI i que la obsolescència, l'envelliment o la reposició, han fet que passessin a ser residus amb contingut de terres rares potencialment recuperables. Aquest grup de residus són el que conformen el major volum de terres rares presents en els residus i això farà que sigui la part més extensa dels resultats.

3.1.1. Residus resultants de processos metal·lúrgics i altres residus resultants de processos químics.

-Fosfoguixos

Els fosfoguixos són el principal subproducte de la generació d'àcid fosfòric (H_3PO_4). L'àcid fosfòric és un compost utilitzat per a la fabricació de fertilitzants fosfatats. L'obtenció d'àcid fosfòric es fa mitjançant l'atac de la roca fosfatada amb àcid sulfúric tenint com a resultat, l'àcid fosfòric i el guix. (Kulczycka et al; 2016).

Com a resultat d'aquest procés trobem unes terres rares que es concentren en el *fosfoguix*. Els minerals i roques fosfatades utilitzats per produir aquests fertilitzants tenen orígens diferents que permeten diferenciar entre la **roca sedimentària fosfatada** i la **roca ígnia fosfatada**. La primera d'elles representa el 85% de les reserves i dona lloc a un residu amb una baixa proporció de terres rares (0,01-0,1%). La segona representa la part restant de les reserves, no obstant, el residu que se'n deriva té una concentració major de terres rares (>0,1%). L'origen de la roca pot fer variar la composició i concentració de terres rares. (Kulczycka et al; 2016).

La taula 9 mostra que les roques d'origen sedimentari com és el cas de les Vietnamites, presenten unes quantitats baixes de terres rares en canvi aquelles procedents de Bèlgica, presenten una major proporció, ja que procedeixen d'una roca sedimentària. Aquestes roques tenen com a denominador comú l'apatita, que és el principal mineral fosfatat en els dipòsits.

Si analitzem aquells dipòsits d'origen sedimentari aquest es presenta en la forma amorfa *Francolita*; en canvi en els dipòsits d'origen igni l'apatita es troba com a fluorapatita. (Binemanns et al; 2015).

El processament de milers de tones d'aquest tipus de roca i la seva notable concentració de terres rares han fet augmentar l'interès per a recuperar-ne aquests metalls d'interès que contenen aquests residus miners. És de destacar que en el procés químic per a passar de la roca fosfatada a fosfoguix, una proporció del 80% de les terres rares de la roca passarà a formar part del fosfoguix mantenint així una alta riquesa en aquests component. Aquest elevat percentatge posa de manifest l'interès per la seva possible recuperació. (Binemanns et al; 2015).

Origen de la mostra de roca fosfatada	Percentatge de terres rares que presenten.
Kola (RU)	0,8-1
Florida (USA)	0,06-0,029
Algeria	0,13-0,18
Marroc	0,14-0,16
Tunisia	0,14
Egipte	0,028
Vietnam	0,031
Bèlgica	0,54

Taula 9: Concentració d'òxids de terres rares en roques fosfatades de diferents mines del món expressades en percentatge en pes. Desglossament de la mostra de Bèlgica amb característiques quantitatives (ppm). (Binemanns et al; 2015).

Concentració de REE d'una mostra de fosfoguix de Bèlgica. (ppm)															
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Y	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
1450	2310	235	899	163	34'9	98'7	7,45	180	45,5	7,37	15,7	1,36	5,6	0,46	1,21

Si analitzem el cas del residu generat a Bèlgica, i tractant-se d'un dipòsit Europeu, observem que la quantitat de terres rares presents en la mostra de fosfoguix representa un percentatge total del 0,4% en pes fet que en demostra un origen sedimentari d'aquesta. D'altra banda, pot semblar que els percentatges en pes de terres rares presents tan en la mostra de Bèlgica com en la resta de mostres de la taula 9 són considerablement baixes i la seva viabilitat per a ser recuperades, semblaria poc solvent. No obstant, si es té en compte la quantitat de terres rares en termes absoluts generades per una producció anual de roques fosfatades de l'ordre de 224 milions de tones, determinem que esdevé un residu potencialment ric amb els nous mètodes de recuperació i preconcentració. (Binnemans et al; 2015).

També trobem fosfoguixos en altres zones d'Europa, no obstant, l'origen de la roca fosfatada de la qual prové el fosfoguix és extraeuropeu. És el cas de les maresmes de Mendaña prop de la ciutat de Huelva. Aquestes contenen fosfoguixos originaris de roques sedimentàries fosfatades. Aquestes roques fosfatades provenen de Marroc i per tant la proporció de terres rares serà la mateixa que s'ha vist a la taula 9 pel cas de Marroc. (Canovas et al, 2017).

- Materials estèrils miners.

Els materials estèrils miners corresponen a tota aquella fracció sòlida de les mines que s'ha extret i conté metalls d'interès estratègic en la seva estructura. La seva presència i concentració pot variar en funció del tipus d'explotació minera que estiguem parlant. No obstant la seva abundància n'ha incrementat l'interès fet que n'ha portat a estudiar la seva recuperació. Alguns d'aquests minerals tractats han estat la Monazita o l'Apatita, els quals han generat un residu potencialment ric en terres rares per valor de 8 milions de tones anuals.

A continuació s'exposen els principals sector miners que generen residus amb presència de terres rares. (Peelman et al; 2018)

Monazita i Apatita per a la obtenció de Ferro (Fe)

El principal focus de generació de Ferro a partir de minerals com Monazita i Apatita a Europa es troba a Suècia. Es tracta de mines per a l'obtenció de Ferro el qual es troba formant part de minerals, entre els quals molts òxids. El procés d'extracció i tractament d'aquests minerals ha suposat des de sempre la generació de residus miners. La generació de residu en aquest punt és molt elevada i conté proporcions d'entre 1200 i 1500 ppm anuals de terres rares, traduït a un valor absolut de 15 Ktones de terres rares anuals. Els principals components d'aquestes terres rares són el Ce i el La, sent ambdós del grup de terres rares lleugeres. (Peelman et al; 2018)

Concentració de cada element en els residus d'explotacions de Monazita i Apatita a Suècia (ppm)														
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Y	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
903	2047	239	906	148	19,1	138	16,2	664	101	17,3	54,1	5,3	38,3	4

Taula 10: Concentració de terres rares en els residus d'una explotació minera d'Apatita i Monazita. obtinguts en l'extracció de ferro d'una mina de Suècia (Peelman et al; 2018)

Explotació de Bauxita per a l'obtenció d'alumini (Al)

El procés de producció de l'alumini (Al), requereix del processament d'un mineral anomenat **Bauxita**. La Bauxita és el mineral que conté més quantitat d'alumini i té una producció anual mundial de 259 milions de tones. Aquest procés, genera un fang contenidor de terres rares (conegut com *red mud*).

La ràtio del residu generat per l'alumini obtingut és de dues tones mètriques de residu per tona mètrica d'alumini produïda. El pH que s'obté del fang residual oscil·la al voltant de 12 i la producció mundial estimada de bauxita el 2013 va ser de 259 milions de tones. (Binnemans et al; 2015).

Troben dos tipus de minerals de bauxita, d'una banda trobem les bauxites tipus **laterita**, que es troben en superfícies de zones tropicals en roques

d'aluminosilicats i representen el 88% de les reserves globals (Surinam, Guyana, Veneçuela, Brasil, Guinea, Índia, Indonèsia, Vietnam, Austràlia i EUA). D'altra banda trobem els **dipòsits de tipus karst** que es troben en roques carbonatades i representen el 12% de les reserves globals.(Grècia, França, Hongria, Romania, Jamaica, Rússia i Xina). Aquest darrer, és el tipus de mineral que conté terres rares i que per tant, serà d'interès en aquest projecte.

Analitzant els continguts de terres rares en les diferents mines d'Alumini del món observem el següent. (Taula 8)

Element	Grècia		Hongria		Rússia		Turquia		Xina	Austràlia	Índia				
Ce	368		430		-		-		842	-	191				
Dy	17		21		-		-		48	-	4				
Er	14		12		-		-		28	-	1				
Eu	5		6		-		-		110	-	2				
Gd	22		27		-		25		56	-	91				
Ho	4		4		-		-		25	-	-				
La	114		166		-		-		416	-	112				
Lu	2		2		-		-		14	-	-				
Nd	99		151		-		-		341	-	48				
Pr	28		39		-		-		95	-	18				
Sc	121		80		90		-		158	54	58				
Sm	21		28		-		-		64	-	9				
Tb	4		4		-		-		184	-	-				
Tm	2		2		-		-		14	-	-				
V	-		337		-		112		4220	730	517				
Y	76		100		-		-		266	68	13				
Yb	14		11		-		-		28	-	2				
<div></div>															
Grècia	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Y	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
Fang vermell	149	418	25, 8	115	28, 9	5	23, 3	93, 9	12, 8	4,3	17, 2	-	15, 6	2,4	127,9
Bauxita	87, 2	224,3	13, 9	62, 4	13, 2	2,5	12, 8	55, 9	7	2	8,1	-	8	1,4	59

Taula 11: Concentració d'òxids de terres rares en fangs vermells de diferents orígens (Binemanns et al; 2015). Desglossament del cas Europeu de Grècia amb dades de concentració de cada element en el fang vermell i a la Bauxita. (Binemanns et al; 2015).

La taula 11 ens mostra un residu obtingut del processament d'un mineral de bauxita de dipòsits de tipus Karst. És de destacar el factor d'enriquiment de terres rares que es produeix al passar del mineral (bauxita) al residu (fang vermell) arribant a duplicar les concentracions de terres rares en el processament de la Bauxita

També hi observem les característiques de diferents residus de fangs vermells de diferents punts del món, destacant els residus amb origen europeu, podem

veure que Grècia (Parnassos - Ghiona) és un punt d'interès pel que fa a la generació d'aquest residu. Si observem detalladament la taula veiem un desglossament de les dades de Grècia (part inferior de la taula 11) mitjançant la aportació d'una nova mostra del mateix que difereix sensiblement en les concentracions. Les quantitats totals de terres rares en els residus de Grècia no són gens menyspreables, ja que superen els 1000 ppm. Les petites diferències entre els les dues mostres de Grècia (part superior i part inferior de la taula 11) es poden deure a que a vegades, la bauxita processada a Grècia, es veu mesclada per bauxites d'origens tropicals.

En totes les mostres de fangs vermells, el valor del residu se situa molt per damunt del valor que trobem de mitjana a l'escorça terrestre (que correspon a uns 22 ppm). (Binnemans et al; 2015).

Els residus obtinguts en el procés de tractament de la Bauxita (fangs vermells) són rics en terres rares, especialment escandi, ceri i lantà i amb concentracions inferiors però gens menyspreables de neodimi i itri. (Binnemans, 2015)

Incineració de Carbó: Cendres

El carbó conté traces de molts elements entre els quals trobem les terres rares. Les cendres procedents de la incineració de carbó, (excepte els elements volàtils com el mercuri), acaben en el fons dels incineradors i centrals tèrmiques de generació d'electricitat. Els residus sòlids generats en aquest procés contenen concentracions d'òxids de terres rares per damunt del 0,1%.(Binemanns et al; 2015).

Les terres rares presents en els residus procedents de la combustió de carbó han estat motiu d'interès per la seva alta riquesa. No obstant, la seva recuperació dependrà de l'eficiència del mètode utilitzat. (Mutlu et al; 2018).

Aquestes cendres contenen unes concentracions totals de terres rares inferiors a les que es troben al processar minerals específics per a la obtenció directa d'aquest metalls d'interès però en canvi contenen una elevada concentració d'escandi i neodimi (Das et al; 2018)

La taula 12, ens mostra que les característiques de les cendres estudiades en els diferents punts del planeta no segueixen un mateix patró pel que fa a les concentracions de terres rares. Aquest fet demostra que aquest residu tindrà una composició que vindrà determinada per l'origen i composició del carbó. La recuperació d'aquests metalls dependrà en part de la qualitat de les cendres.

	Polònia	Xina	Japó	Virginia (US)	Pennsylvania (US)	Ohio (US)
Ce	345	206	11,2	216	66,7	170
Dy	2,3	15,1	0,54	18,5	6,5	11
Er	6,8	8,6	0,31	17	13	7
Eu	1,7	3,7	0,39	7,51	5	3,6
Gd	13,8	18,6	0,88	122	8,25	14,4
Ho	3,5	3	0,11	7,51	13,8	2,2
La	175	96	6,8	117	43	90,7
Lu	1,8	1,2	0,05	9	5	1,2
Nd	135	93	4,05	105	62,5	102
Pr	39	24	1,13	74,5	22,8	23,5
Sc	70,9	25	3,84	45'9	15,5	4,25
Sm	13,9	18	0,93	21	17,8	15,1
Tb	0,9	2,6	0,35	20,5	13	1,9
Th	1,2	1,2	0,01	0	0	0
Tm	0	1,2	0	8,51	9	1,1
Y	121	83	8,64	114	20,5	61,8
Yb	2,4	8	0,31	11	5,25	6,9

Taula 12: Concentració de metalls de terres rares en cendres de diferents punts del món en ppm (Das et al; 2018).

La taula 12 també exposa que totes les mostres tenen el predomini de Ce independentment del seu origen. D'altra banda veiem que malgrat observar un patró similar entre els diferents punts pel que fa a presència d'elements que formen les terres rares, algunes mostres presenten una major riquesa de terres rares en general (Com és el cas de Polònia, Xina o Virginia). Aquesta fet s'explica per la composició del carbó incinerat el qual definirà les diferents concentracions de cada mostra. Un dels punts d'interès i del qual se'n tenen dades a Europa són les cendres procedents de Polònia. Aquesta, remarcada a la taula 12 conté quantitats significatives de terres rares potencialment recuperables. (Binemanns et al; 2015).

El Carbó és un recurs que encara s'utilitza arreu d'Europa malgrat no procedir pròpiament del mateix continent. Aquest carbó és cremat i genera una sèrie de residus que contindran terres rares. La composició específica de les cendres vindrà determinada per l'origen del carbó tenint a la taula els major productors de Carbó del món amb els corresponents composicions. No obstant, Europa també té alguns productors com Alemanya, Rússia o Polònia minoritaris.(World Coal Institute 2018).

3.1.2. Residus d'aparells electrònics i tecnològics

Els residus procedents d'aparells electrònics i tecnològics procedeixen d'un ampli ventall d'aplicacions que usen les terres rares. El creixement d'aquest tipus de residu ha estat propiciat per un augment del consum, la obsolescència, antiguitat i/o el trencament. Com a conseqüència també ha augmentat l'interès per a processar aquests residus i recuperar-ne els components d'interès (sobretot, les terres rares). Les concentracions de terres rares en els components d'aquest tipus de residus acostumen ser força altes fet que n'augmenta l'interès per a recuperar-ne els components de valor. Cal destacar que actualment només es recicla un 1% de les terres rares presents en aparells electrònics; això demostra el marge que resta per a treballar i poder augmentar aquesta proporció (Lixandru et al; 2017). La taula 13 mostra els principals residus que es deriven de les aplicacions que fan us de terres rares.

Element	Residus que es deriven de les aplicacions	Abundància escorça t.(ppm)	Criticalitat a mitjà termini	Producció minera anual (tones)
Sc	Aliatges de metalls per indústria aeroespacial,	14	S/D	15
Y	Fòsfors per llums fluorescents i pantalles de cristall líquid (LCD)	21	Crític	10,3
La	Aliatges de bateries, fòsfors, craqueig catalític en refineries d'oli, làsers.	31	Proper a ser crític	35,146
Ce	Bateria de Níquel-metall hidrur, bateries per cotxes híbrids i elèctrics, pols de fòsfor.	63	Proper a ser crític	51,43
Pr	Imans permanents, bateries de níquel, lents de senyals d'aeroports i filtres fotogràfics	7,1	No Crític	6500
Nd	Imans permanents, colorant de vidres i ceràmiques, instruments astronòmics i làsers.	27	Crític	22391
Pm	S/D	S/D	S/D	0
Sm	Imans permanents i barres de control (absorció de neutrons)	4,7	No Crític	2714
Eu	Llum fluorescent i pantalles LCD	1	Crític	407
Gd	Barres de control per la fabricació de "fuel nuclear", imatges mèdiques.	4	S/D	2307
Tb	Llum de fòsfors i imans permanents.	0,7	Crític	407
Dy	Imans permanents, làsers i il·luminació	3,9	Crític	1357
Ho	imans	0,83	S/D	424
Er	Làsers, colorant per a vidre	2,3	S/D	950
Tm	imans	0,3	S/D	170
Yb	Panells solars, fibra òptica, làsers, aliatges d'acer	2	S/D	1042

	inoxidable, medicina nuclear.			
Lu	Fòsfors de rajos-X	0,31	S/D	163

Taula 13: Principals residus que es deriven de les aplicacions amb components de terres rares. (Smith, 2015; Binnemans et al; 2018.)

Tal com observem a la taula 13, hi ha metalls més i menys escassos però tanmateix alguns són molt necessaris i d'altres menys. Per exemple el neodimi (Nd) és un dels metalls que presenta major abundància a la escorça terrestre, no obstant la seva demanda és de les més altes fet que el converteix en crític. Es tracta d'un metall molt utilitzat en imants permanents, i el seu ús està en expansió.

A continuació trobem un ampli inventari i caracterització dels d'aquest grup de residus diferenciant cada grup de residu i definint les característiques qualitatives i quantitatives de cada un d'ells tenint en compte, si cal, l'origen del residu en qüestió.

- Els imants permanents

Els imants permanents han sofert un creixement causat per la demanda als mercats. En molts casos, aquesta canvi de tendència s'ha donat a conseqüència de l'increment de la tecnologia verda. (Dotto et al; 2018)

El material magnètic permanent RE-Co, (En els que RE fa referència a un element del grup de terres rares) sent l'aliatge **SmCo** el més destacat i el material magnètic permanent RE-FeB (**PrNd**)**FeB**; tenen a l'actualitat un paper molt important en el magnetisme. Aquests dos tipus d'imants permanents estan compostos de quantitats substancials de terres rares però el més destacat i predominant és el conegut imant de neodimi; (Tao et al; 2009) ja que l'imant permanent de Samari (Sm) s'utilitza en aplicacions especialitzades que requereixen d'altres temperatures (Martin-Cid et al; 2018).

Les principals propietats que atorguen les terres rares a aquest grup de aplicacions (ara ja, en forma de residus) són la seva coercitivitat (capacitat de mantenir un camp magnètic) i magnetització.

Els principals elements del grup de Terres rares que juguen un paper més important en les propietats d'aquest grup són el Neodimi (Nd), el Samari (Sm), el disprosi (Dy).i el praseodimi (Pr). Els dos últims s'utilitzen com a metalls addicionals amb proporcions molt inferiors.

Una de les aplicacions amb més presència d'aquest tipus d'imant són les unitats de discs durs. Com en la majoria dels residus amb aquest tipus d'imant, disposen d'un motor elèctric que contindrà l'imant permanent. (Dotto et al; 2018).

Analitzant un dels residus més destacats que componen aquest grup observem que les unitats de discs durs, són uns aparells molt utilitzats molt coneguts i usats per la majoria de la societat. Doncs aquest residu disposa d'imants permanents de Neodimi. Sabent la mida i pes d'un aparell d'aquest tipus (200 g i 15 cm x 15 cm x 5 cm) i segons els estudis de Martin-Cid et al. (2018) constatem que un sol aparell conté un valor absolut de terres rares que oscil·la entre 2,5 g i 4,6 g segons l'aparell. Es tracta doncs, d'un contingut de terres rares molt destacable.

A continuació es defineixen altres residus que disposen d'imants permanents amb possibilitat de fer-ne una eventual recuperació.

Residu	Tipus d'imant	Components contingents de metalls REE	Contingut mitjà
Ordinadors	Neodimi (NdFeB)	Accionament motor	
Turbines de vent	Neodimi (NdFeB)	Accionament de la turbina	700-1200 Kg (imant) 140-240 Kg (Nd)
Cotxes híbrids i elèctrics	Neodimi (NdFeB) Samari (SmCo)	Accionament i rotació del motor per contraposició de pols de la mateixa càrrega.	1 Kg per un cotxe turisme estàndard.
Aparells de ressonàncies.	Neodimi (NdFeB)	-	-
Unitats de discs durs (HDD)	Neodimi (NdFeB)	Components motor d'accionament de la bobina de veu i motor del cargol.	2,5 -4,6 g (disc dur d'un ordinador)
Pastilles de guitarres elèctriques	Samari (SmCo) Neodimi (NdFeB)	Les pastilles capten les alteracions de les cordes provocant un camp magnètic	2-3 g
Motors elèctrics	Samari (SmCo) Neodimi (NdFeB)	Els motors elèctrics d'alta gamma usen l'imant de Samari, la resta el de Neodimi	-
Generadors elèctrics	Neodimi (NdFeB)	Accionament i rotació mitjançant contraposició de pols que es repelen.	-
Altaveus i auriculars	Neodimi (NdFeB)	Vibració de membrana per fer vibrar l'aire i donar so.	1- 1,2 g

Taula 14: Tipus d'imant per cada aplicació, components, proporcions i pes de terres rares. (Lixandru et al; 2017, Martin-Cid et al; 2018, Binnemans et al; 2017)

La composició dels imants permanents varia en funció de l'aplicació que estiguem parlant sabent que la proporció de neodimi sempre se situarà per damunt del 20%

Imans de Neodimi

Com ja s'ha dit es tracta de l'imant permanent més utilitzat. Si el 2010 la producció mundial d'imans de Neodimi va ser de 45000 tones, es preveu que al 2020 aquesta xifra ascendeixi fins a les 120000 tones (Dotto et al; 20018).

	Nd(%)	Pr(%)	Dy(%)	B(%)	Co(%)	Mo(%)	O(%)	C(%)	Mida de gra
Mostra de pols 1	29,2	0,07	4,71	1,2	3,35	3,12	0,57	0,08	>0,5mm <1,5mm
Mostra en pols 2	19,5	4,86	2,36	0,84	0'08	<0,01	5,6	1,3	1 microgram
Mostra en pols 3	19,2	5,35	3,3	0,89	0,83	<0,01	10,9	0,017	0,01mm

Taula 15: Concentracions dels diferents metalls determinada per a diferents mides de gra. La composició correspon a imants de neodimi. (Sagawa et al; 2001).

La taula 15 ens mostra les composicions i concentracions dels components d'un imant permanent de neodimi usat. Podem observar que hi ha tres mostres en pols de 3 mides diferents amb les proporcions de cada metall. Com és d'esperar el metall predominant en tots els casos és el Neodimi però no és gens menyspreable la quantitat d'altres terres rares que requereix l'imant per aportar les propietats pertinents.

Si analitzem la composició d'alguns residus concrets d'aquest sector veiem que, per exemple en els cotxes elèctrics les concentracions de terres rares seran les següents:

Residu	Pes de l'imant	g Nd	g Dy
Cotxes híbrids (motor 55-Kw)	650 g	200	30
Turbines de vent	700 – 1200 g	175 - 420	0
Bicicletes elèctriques	350 g	86	0

Taula 16: Concentracions dels diferents metalls determinada per a diferents mides de gra. La composició correspon a imants de neodimi. (Sagawa et al; 2001).

Com podem observar a la taula 16, els residus procedents d'aplicacions que requereixen de certa temperatura com els motors elèctrics, l'imant conté disprosi (Dy) i praseodimi (Pr) en l'aliatge a més a més de la resta d'elements

comuns. Aquests metalls permeten mantenir la propietat de magnetització de l'ímant malgrat estar a temperatures més elevades. (Gergoric et al; 2018)

D'altra banda, la turbina de vent no assoleix temperatures tan elevades i no necessita contingut de disprosi en la seva composició. Observem que la turbina de vent requereix d'unes concentracions més que destacables de neodimi. Per últim destaquem aplicacions emergents en auge com les bicicletes elèctriques (i altres aparells del sector). La capacitat de fer un motor petit i lleuger per a les bicis elèctriques li donen un valor afegit que de moment no té substitut. Les dades de la bicicleta elèctrica serveixen com a precedent per altres aplicacions elèctriques que també estan en auge. Aquest fet demostra les perspectives de creixement d'aquest sector que se situen en un 7% anual. (Binnemans et al; 2018)

Malgrat disposar d'un substitut per al neodimi (el praseodimi) aquest no és tant abundant i això n'impedeix una substitució completa.

El holmi, és un element que també pot ser utilitzat en aliatges d'aquest tipus d'ímant ja que aquest té un dels moments magnètics més alts però la seva utilització pot ser prescindible. (Binnemans et al; 2018).

Ímants de Samari

La proporció en pes de samari dins aquest tipus d'ímant és del 36%. No obstant, el samari (Sa) i el cobalt (Co) els trobem en l'aliatge en forma d'òxids (normalment Sm_2O_3 i Co_3O_4). (Shao et al; 2018).

La propietat més important a destacar d'aquest tipus d'ímant és la seva coercitivitat, és dir la seva capacitat en no ser desmagnetitzat. Aquesta propietat sumada al fet de poder resistir temperatures de 350 graus li donen un valor afegit que permet utilitzar-lo en aplicacions molt especialitzades.

Com que aquest tipus d'ímant no està format per altres metalls en el mateix aliatge, les proporcions entre samari i el cobalt esdevenen sempre molt constants. Com hem esmentat abans, aquesta proporció és primordial per determinar la quantitat de samari que disposa aquest tipus d'ímant. El pes absolut de samari i de cobalt d'una aplicació determinada (per exemple d'un motor elèctric) vindrà determinada per la grandària de la aplicació. És a dir, segons la aplicació que estiguem parlant es requerirà d'un ímant major o menor malgrat mantenir-se les concentracions que componen l'ímant (Shao et al; 2018)

L'ímant de samari no pot ser utilitzat en les mateixes aplicacions que els de neodimi degut a la seva escassetat. No obstant el seu consum també està en auge i es preveu una continuïtat en el seu creixement per la seva eficiència en motors elèctrics.

- Bateries

Les principals bateries contenidores de terres rares que trobem en forma de residu són les bateries portàtils, les militars, les industrials i les dels vehicles. Les bateries de **Ni-MH** (Níquel-hidrur metàl·lic) contenen terres rares per valor del 10% (± 2) en pes. Aquest grup de bateries és l'únic que conté els metalls d'interès estratègic.

Agafant un grup de bateries obtingudes de residus electrònics d'Alemanya observem un contingut de terres rares destacable (veure taula 17) En aquest grup de residus les bateries tenen com a metall predominant el lantani. (Sommer et al; 2015)

Equip/Residu		Terres rares (en mg)	
Aspiradora domèstica		4,4 \pm 2	
Maquina d'afaitar		9,7 \pm 3	
Raspall elèctric		6 \pm 1,6	
Telèfon sense fils		13,9 \pm 4,2	
Audio portàtil		3,6 \pm 2,3	
Telèfon mòbil		0 \pm 0,5	
Camara digital		0 \pm 0,1	
Ni	La	Ce	Pr
433,8	40,4	41,4	12,4

Taula 17: massa de terres rares per cada aplicació en mg (dalt) i concentracions dels diferents metalls determinada per una mostra de bateries Ni-MH de mida de gra 1,4 mm d'un cotxe expressada en mg/g (baix) (Sommer et al; 2015).

Com podem veure a la taula 17 algunes de les aplicacions i els seus conseqüents residus tenen unes quantitats substancials de terres rares. Si analitzem de quin tipus de terres rares estem parlant observem el següent:

Malgrat disposar de molts residus amb contingut de lantà, n'hi ha un de molt destacable que representa la meitat del volum total de residus d'aquest sector. Es tracta dels turismes que fan us d'aquests components un exemple del qual en tenim dades és el turisme de marca Toyota que utilitza aquest tipus de bateria. Aquest vehicle requereix d'entre 10 i 15 Kg de lantà (aprox.). Es tracta doncs, del producte més destacat d'aquest grup de residus.

La taula 17 ens mostra que aquest tipus de residu presenta unes concentracions destacables de lantà i ceri i força inferiors de praseodimi.

Les proporcions de metalls valuosos que podem trobar en aquests components per al Ni, Co i les terres rares lleugeres són aproximadament del 30%, 4% i 10% respectivament (Binnemans et al; 2018)

La producció de les bateries de Ni-MH està augmentant constant a causa del seu baix cost, la seva elevada capacitat electroquímica, capacitat de càrrega ràpida, llarg cicle de vida, seguretat, bona compatibilitat mediambiental i gran varietat de temperatures de treball. (Li et al; 2009).

El creixement en l'ús d'aquests tipus de bateries no està garantit com en les altres aplicacions que contenen terres rares, ja que en aquest cas, trobem altres productes amb eficiències similars que donen les mateixes prestacions. Per exemple, les bateries tipus ió-liti. (Li et al; 2009).

- Catalitzadors i FCC (Fluid Catalytic Cracking)

Els residus obtinguts com a conseqüència del cracking (fluids catalítics) provenen de la indústria petrolera i són el resultat de la combustió catalítica de fòssils. Aquests fluids contenen un 3,5% d'òxids de metalls d'aquest grup i disposant principalment **lantà**. (La_2O_3) (Saez et al; 2000) tot i que algunes aplicacions específiques també contenen **ceri** (CeO_2). (Zhan et al; 2014).

La combustió catalítica és una reacció d'oxidació entre el fuel i l'aire que se situa a la superfície catalítica. Els processos catalítics de la indústria petrolera requereixen de terres rares lleugeres per al correcte funcionament de la catàlisi i per això aquest tipus d'aplicació consumeix aproximadament el 50% de la producció mundial de lantà. Fins ara, hi ha hagut molt poc interès en el reciclatge de terres rares dels catalitzadors de FCC. (Binemanns et al; 2013).

Tenint en compte les aplicacions dels dos elements de terres rares en forma d'òxids que s'utilitzen en aquests processos catalítics, veiem que l'any 2008 hi hagué un consum mundial de 1980 tones d'òxid de ceri i 17800 tones d'òxid de lantà (Taula 18).

No obstant la magnitud d'aquestes dades, la demanda d'aquests dos elements a Europa no és destacable ja que la xina és la principal demandant i Europa n'és una demandant de menys del 5% del conjunt de terres rares del sector. (Acah, 2017).

Taula 18: Característiques de les Terres rares consumides per craqueig (Acah, 2017, Saez et al; 2000)

Metalls	Forma del metall	Demanda mundial (Tones)	Proporció d'òxids que contenen fluids craqueig	Percentatge corresponent a Europa
Ce i La	CeO_2	1980	3,5 %	<5%
	La_2O_3	17800		

- La pols per a polir vidre

El procés de polir vidres consisteix en una abrasió del vidre efectuada amb pols que conté òxid de ceri. L'òxid de ceri és molt utilitzat en aplicacions molt eficaçes, com ara el polit d'ulleres per pantalles LCD, les finestres d'automòbils, els miralls, les lents òptiques, però també per a diversos tipus de pedres precioses tallades. (Binemanns et al; 2013). La capacitat de poliment es perd a mesura que va sent utilitzat degut a la incorporació d'altres components en la pols i pels canvis de la mida de les seves partícules. (Borra et al; 2018).

Com es pot veure a la taula 19, la pols generada després de polir els vidres conté lantà, ceri, neodimi i praseodimi però també conté altres compostos en menor quantitat com el ferro, fluor, alumini, zinc, sodi, etc. (Borra et al; 2018)

Les mides de partícules requerides per dur a terme correctament la funció, pot ser molt estricta. La mida de les partícules pot ser problemàtica ja que poden dificultar-ne el reciclatge i la seva reutilització en aplicacions d'alta qualitat. (Binemanns et al; 2013).

	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Altres
Mostra 1	31,5	65	3,5	-	-
Mostra 2	34,2	43,8	3,4	10,9	-
Mostra 3	-	62,1	-	-	-
Mostra 4	0-35	50-99	0-5	0.15	-
Mostra 5	-	30-99,9	-	-	-
Residu 1	1,5	8,8	-	-	57,6 (SiO_2)13,2(Na_2O)
Residu 2	8	69	-	1	11(SiO_2) 2 (P_2O_5 i ZnO)
Residu 3	1-10	49 - 80	-	0,1- 0,8	5-10 (SiO_2) 1,4- 2,9(Fe_2O_3)
Residu 4	-	54	-	-	12 (SiO_2)
Residu 5	17,7	22,3	1,41	0,21	1,8 (F) 11,5 (Al_2O_3)
Residu 6	23,5	48,4	-	-	3,7 (F) 8,1(Al_2O_3)
Residu 7	25,8	60	-	13,6	15,3(P_2O_5)
Residu 8	17,8	22,1	2,3	51,1	12,6(SiO_2) 24,8(Al_2O_3)
Residu 9	28	50	7,4	4	9,5(F)
Residu 10	28	38	3,8	10	12 (F)

Taula 19: Composicions de les pols per a polir vidres i de pols residuals (%). (Borra et al; 2018)

La taula 19 ens dona informació de 5 mostres de pols abans de ser utilitzada i 10 mostres de residus contaminats (per tant, ja utilitzats). Com és d'esperar, aquelles mostres de pols que encara no han sofert el tractament abrasiu, i per tant, la incorporació d'impurs, no contenen altres components que no siguin els òxids de terres rares.

En la mateixa taula observem composicions molt diferents entre les diferents mostres de residus. Aquests valors tant dispars varien segons la composició de la superfície que s'ha tractat per a polir. Tanmateix, veiem que algunes mostres pures també presenten composicions diferents; aquestes varien en funció de la superfície a tractar, ja que cadascuna requerirà d'una pols amb composició diferent per a ser polida.

En qualsevol cas, la taula mostra que l'element que juga un paper més important en l'abrasió d'aquests superfícies és el ceri, en la seva forma d'òxid (CeO_2).

- Els additius dels vidres i de les ceràmiques

Els **vidres** enriquits amb terres rares han esdevingut clau en l'àmbit de la medicina degut a la seves propietats magnètiques i luminescents. Les principal aplicacions d'aquests materials són: làsers (espectrals), pigments (orgànics), fibra òptica i el vidre òptic. Aquest, és especial per al seu ús en lents de càmeres, microscopis, binoculars o microscopis i pot contenir més del 40% en pes de La_2O_3 . Aquest La_2O_3 ha de tenir una puresa molt elevada. Algunes ulleres òptiques contenen Y_2O_3 i Gd_2O_3 , a més de La_2O_3 . La producció mundial total de vidre òptic és d'unes 20.000 tones / any. (Saez et al; 2000)

La presència de terres rares en aquests materials és denomina com a elements **dopants**.

Tanmateix s'estima que, si és reciclessin els vidres òptics, es podrien produir prop de 1600 tones d'òxids de terres rares per any (Binemanns et al; 2013).

Els vidres dopats amb les terres rares acostumen a ser silicats. No obstant, les proporcions de terres rares en aquests materials, és molt baixa en comparació amb d'altres materials. (Saez et al; 2000)

Les **ceràmiques** contenidores de terres rares tenen un paper molt important en l'àmbit de les energies renovables ja que permeten l'emmagatzematge d'energia en forma de calor.

Si les ceràmiques ja s'utilitzaven en aquest àmbit, la introducció de terres rares com Y_2O_3 i Sm_2O_3 en la seva composició encara n'ha augmentat més eficiència ja que els fa encara i més termoquímicament estables. La ceràmica emprada com a base és la caolinita amb formula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ i conté a més alumini i silici per millorar-ne les propietats

Les proporcions dels dos òxids de terres rares més utilitzats oscil·len entre el 3 i el 7% tant per Y_2O_3 com per Sm_2O_3 . La concentració emprada en cada cas varia segons l'aplicació que tingui aquesta ceràmica. (Lao et al; 2019).

- Els fòsfors

Els fòsfors són una aplicació cada cop més utilitzada ja que molts dels mitjans d'il·luminació actuals utilitzen aquesta tecnologia i consegüentment, cada vegada se'n generen més residus. Els tres grans productes que es deriven d'aquest grup són els tubs de rajos catòdics, les pantalles i els fluorescents.

Les propietats òptiques d'algunes terres rares, han propiciat un increment del seu ús en l'àmbit de la il·luminació, per aquest motiu, actualment, els fluorescents esdevenen uns grans portadors de terres rares. Aquestes aplicacions, també denominades "fòsfors", es diferencien entres grans grups segons les seves característiques químiques. El **fòsfor vermell**, format principalment per Y i Eu, el **fòsfor blau** amb contingut d' Eu i el **fòsfor verd**, amb contingut de Ce, Tb, La i Gd (Tunsu et al; 2014).

L'any 2007 a Europa, es van vendre 288 milions d'unitats d'aquest producte amb els components de terres rares corresponents. El gran volum d'aparells utilitzats esdevé residu després d'un temps i la no intervenció d'aquests residus pot tenir efectes negatius sobre el medi ambient i posar en risc la salut humana a causa de l'alta presència de metalls pesants que poden introduir-se a la xarxa tròfica. Aquest fet i la possibilitat d'obtenir-ne un nou recurs han portat als científics a estudiar-ne la recuperació dels metalls que conté (Mingming et al; 2016).

Metall	Tipus de fòsfor	Percentatge que representa en el residu
CeO ₂	Verd	1
Eu ₂ O ₃	Vermell / Blau	0,51
Gd ₂ O ₃	Verd	lp.
La ₂ O ₃	Verd	2,1
Tb ₄ O ₇	Verd	0,62
Y ₂ O ₃	vermell	8,1

Taula 20: Contingut de metalls de terres rares en residus en pols procedents de fluorescents de tipus blau i verd i vermell. (Hirajima et al; 2005).

Si analitzem les quantitats dels residus que es deriven d'aquests productes, observem els següent metalls d'interès. La taula 20 ens mostra quantitats importants d'alguns metalls procedents de terres rares sent l'itri (Y) el més abundant en aquest tipus de residu seguit de l'europi. Això coincideix amb el fet que ambdós metalls corresponen al grup de fluorescents tipus vermell. Els continguts de metalls un cop feta la separació d'impureses en millora considerablement la proporció. Aquesta extracció s'aconsegueix tot ajustant el pH a 4,5 mitjançant l'adició de d'Na₂S i NH₃H₂O (Yu et al; 2016),

D'altra banda, s'ha de tenir en compte la presència de mercuri en aquest residu, que és un contaminant que s'haurà de extreure per a descontaminar la mostra. (Tunsu et al; 2014).

3.2. Processos de recuperació actuals .

Els residus contenidors de terres rares es revaloritzen en el moment que les seves terres rares es poden recuperar. El procés que es segueix actualment per recuperar aquests metalls és la lixiviació, procés pel qual s'utilitzen àcids minerals que esdevenen un impacte pel medi ambient tant per les fuites que es generen com pels gasos. Tanmateix els processos de recuperació actuals també acostumen a incloure la extracció solvent i la precipitació (Gergoric et al; 2018)

3.2.1. Processos en residus resultants de la metal·lúrgia i altres processos químics.

- La tecnologia de processament de **fosfoguixos** consisteix en la lixiviació dels lantànids presents en el fosfoguix usant àcid sulfúric (H_2SO_4). La cristal·lització del concentrat de terra rara conté fins al 25% de Ln_2O_3 (on Ln és un símbol contractual per a terres rares en general). (Kulczycka et al; 2016).

Els processos de lixiviació convencionals utilitzats actualment permeten recuperar fins al 50% de les terres rares presents en aquests tipus de residu. (Binnemans et al; 2015)

- Si analitzem els processos de recuperació actuals realitzats per a residus contenidors de terres rares obtinguts de com a resultat de **processos metal·lúrgics** observem que la explotació de minerals fosfatats com la **monazita i l'apatita per a la obtenció de ferro** generen uns residus miners "rics" amb terres rares com el ceri i lantà.

La recuperació d'aquestes es produeix prèvia concentració del residu mitjançant flotació. Un cop realitzada la "purificació del mineral" entre els residus es prossegueix a la ja coneguda lixiviació. En aquest cas, es lixivien amb un àcid (HNO_3) precedida per una extracció solvent. (Peelman et al; 2018)

- Un dels residus capdavaners en la seva recuperació són els **fangs vermells** de la bauxita. Com ja sabem, la bauxita, és el mineral del qual s'extreu l'alumini. En el procés d'extracció d'aquest mineral es generen uns fangs que contenen traces de terres rares. (Binemanns et al; 2015).

Els mètodes convencionals per recuperar aquest residu segueixen força arrelats tot processant els residus mitjançant la lixiviació amb un àcid. S'ha demostrat que tant l' HCl , el HNO_3 i l' H_2SO_4 tenen eficiències similars pel que fa a la extracció d'Escandi, ja que s'assoleixen recuperacions del 80%. No obstant, el més utilitzat és H_2SO_4 per ser el més econòmic. Com que la presència de ferro en els Fangs disminueix la eficiència en la extracció de terres rares es realitza un pas previ per eliminar-ne ferro mitjançant una

solució d'amoni; que en permet la precipitació selectiva. (Binemanns et al; 2015).

- El principal procés de recuperació de terres rares sofert per les **cendres procedents de la incineració de carbó** ha estat un pretractament pel qual es microfiltrava el residu i se n'ajustava el pH i posteriorment se'n feia una lixiviació amb àcid nítric (HNO_3) per recuperar-ne les terres rares. No obstant la viabilitat d'aquest procés convencional per recuperar les terres rares, aquest tipus de residu disposa de tecnologies emergents basades en mètodes biològics que s'expliquen a l'apartat "Biolixiviació". (Mutlu et al; 2018).

3.2.2. Processos en residus d'aparells electrònics i tecnològics.

- El tractament dels **Imants Permanents** (i sent l'imant de neodimi el més utilitzat) i les **Bateries** es du a terme mitjançant una lixiviació amb àcid precedida per una extracció solvent. Els mètodes convencionals utilitzen àcids com HCl , HNO_3 i H_2SO_4 que poden afectar el sòl acidificant-lo o contaminar l'atmosfera degut a la emissió de gasos per part d'aquests agents (Gergoric et al; 2018). No obstant, aquest camp ha sofert canvis que han portat a tractar aquests residus mitjançant mètodes biològics (veure apartat "Biolixiviació").

El tractament d'aquest tipus de residu esdevé fonamental per poder utilitzar els metalls d'interès en noves aplicacions.

- La generació de residus amb contingut de lantà i ceri procedents del **craqueig d' hidrocarburs** no ha despertat interès per a recuperar-los, fins l'actualitat. Alguns projectes recents inclouen processos de recuperació convencionals com la ja coneguda lixiviació amb un àcid (per exemple, l'àcid sulfúric). (Maidel et al; 2018).

Ens els processos de recuperació dels metalls dels residus de **FCC** (Fluids de Craqueig) sabem que les terres rares (amb contingut predominant de ceri) acaba en les escòries produïdes pel primer pas pirometalúrgic del procés. Atès que la concentració de ceri en les escòries és baixa, encara no s'han fet esforços per recuperar-lo d'aquest residu. (Binemanns et al; 2013).

- o Si anem més enllà dels hidrocarburs, observem que aquests mateixos compostos que estimulen el craqueig, tenen la propietat d'eliminar alguns residus que trobem en aigües. Es tracta d'un esperançador procés capaç d'eliminar els fosfats de les aigües mitjançant hidròxids de Lantà, els quals són capaços de suprimir aquests contaminants per adsorció gràcies a l'alta àrea de superfície específica. (Xie et al; 2014)

No obstant, aquest procés és cíclic, és a dir, l'hidròxid de lantà utilitzat pot ser reutilitzat successives vegades per retirar el fosfat de les aigües. Per tant, s'entén que aquest tipus de terra rara no tindrà necessitat de ser recuperat en aquest procés (Xie et al; 2014)

- La recuperació de terres rares de les **pols** utilitzades per **polir vidres** no és només efectiva, sinó que a més requereix de menys energia que extreure'l de nou d'un mineral. Els processos més emprats actualment per recuperar-los són la separació física (gravetat, flotació, floculació...) i química (lixiviació). En el primer cas s'han utilitzat mètodes de flotació amb recuperacions del 40%. La lixiviació emprada en aquest àmbit ha estat mitjançant NaOH (alcalilixiviació). Aquest mètode ha permès eliminar les substàncies impures per reutilitzar-lo com a agent abrasiu de vidres. No obstant la recuperació efectiva de terres rares en aquest tipus de residu es realitza mitjançant la lixiviació amb àcids a elevades temperatures (600-1000°C) i es poden utilitzar diferents àcids (HCl, HNO₃, H₂SO₄, HF). (Borra et al; 2018).
- Els **fluorescents**, també utilitzen agents químics lixivians per a recuperar-ne les terres rares després d'un pretractament. L'àcid sulfúric en solució 2M o l'àcid Clorhídric han estat clau per lixiviar i recuperar ceri, europi, terbi i itri amb percentatges del 61%, 71%, 67% i del 75% respectivament (Yang et al; 2013).

Cal tenir en compte que els metalls presents en els fòsfors blau i verd presenten unes estructures molt estables i difícils de destruir mitjançant àcids inorgànics. D'altra banda, els fòsfors vermells, els quals presenten Eu i Y, presenten una estructura molt més fàcil de tractar per a ser recuperats. (Mingming et al; 2016) Aquest fet ens indica que no hi ha un àcid exclusiu

per lixiviar aquest tipus de residu, ja que les eficiències oscil·len segons

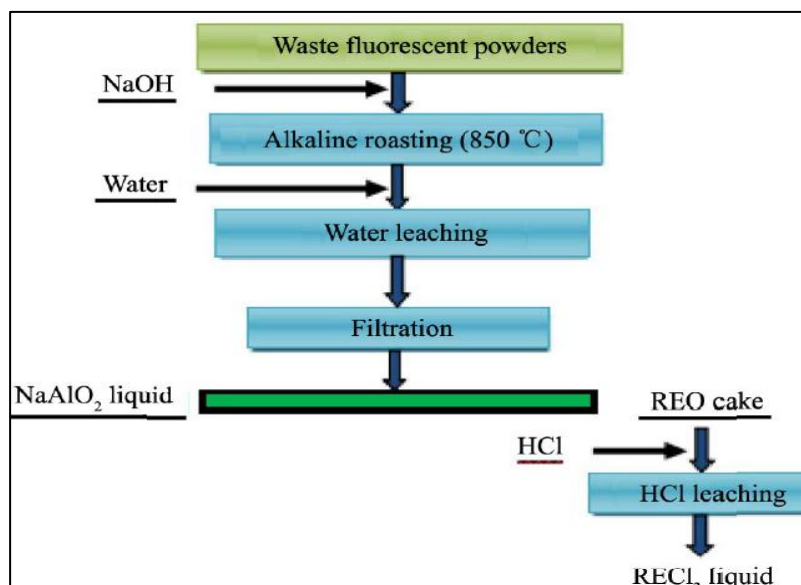


Figura 5: Procés de recuperació de terres rares per als fluorescents. (Chunfa et al; 2017)

el metall en qüestió. D'aquesta manera està demostrat el fet que l'eficiència per a recuperar cert metalls com l'europi, també és efectiva mitjançant àcid acètic. (Tunsu et al; 2014).

3.3. Biolixiviació

La recuperació dels metalls mitjançant el procediment de biolixiviació és poc utilitzada en els residus esmentats en l'inventari. No obstant algun sector ha començat a experimentar aquest procés utilitzant microorganismes generadors d'un lixiviant orgànic amb eficiències diferents segons espècie i metall (Willner et al; 2013). La Biolixiviació és un procés hidrometal·lúrgic que s'aprofita de la capacitat de certs microorganismes de generar un agent lixiviant àcid capaç de dissoldre i alliberar metalls d'una matriu sòlida. El procés de la biolixiviació utilitza dos grans grups de **microorganismes**: els **autotròfics** i els **heterotròfics** (Barmettler et al; 2016)

Si bé és cert que aquesta pràctica no està gaire estesa en el món de les terres rares, també és veritat que ja s'ha començat a aplicar en alguns residus dels quals n'hem fet un petit recull

- L'estudi de la recuperació de terres rares mitjançant mètodes de biolixiviació s'ha realitzat principalment amb *organismes acidòfils xemolitoautotròfics* (on "xemo" fa referència a l'ús de químics de la roca com a font d'energia) per a residus de **cendres procedents de la incineració de carbó**. És a dir bacteris capaços de viure en ambients àcids que obtenen el carboni del CO₂ i l'energia de compostos inorgànics. Els estudis han conclòs una recuperació exitosa pel que fa a erbi, tuli i iterbi els tres amb xifres de recuperació superiors al 75%. Aquesta recuperació exitosa ha estat gràcies als àcids lixiviants alliberats pels microorganismes esmentats. (Das et al; 2018).

Aquest mètode ha pogut incorporar un procés de preconcentració biològic molt eficient que ha permès realitzar una biolixiviació amb una mostra més rica; es tracta de la Biopsorció, mètode pel qual s'utilitzen cèl·lules, fongs, algues i plantes com *Candida utilis*, *Schizophyllum commune*, *Sargassum* spp. i *Platanus orientalis*. Aquest procés requereix de condicions de pH proper a neutre i la recuperació d'aquestes terres mitjançant processos d'intercanvi iònic resulta força exitosa (Mutlu et al; 2018)

- Els **fangs vermells** procedents del tractament de la bauxita per a la obtenció d'alumini, són uns residus que contenen com a terres rares l'escandi, el tori, l'urani, l'itri i el ceri. Segons un estudi de Qu et al. (2013) la recuperació de les terres rares es pogué realitzar gràcies a la presència d'un fong denominat *Penicillium tricolor* RM-10 que va ser incubat juntament

amb els fangs residuals. Aquest gènere de fongs és capaç de generar l' àcid terrestre com agent lixiviant.

- Els agents lixiviants efectius de referència per al recuperació de terres rares presents en residus electrònics com els **imants permanents o les bateries** han estat l'àcid acètic i l'àcid cítric. Aquest procés ha permès recuperar per exemple els elements Nd, Pr i Dy dels imants de neodimi. La recuperació mitjançant aquest mètode és capdavantera gràcies a la baixa emissió de residus amb impactes sobre el medi ambient. Els bacteris capaços de generar aquests agents lixiviants són l' *Aspergillus niger* i *Shewanella putrefaciens*. (Gergoric et al; 2018)
- La biolixiviació també ha resultat ser exitosa per a la recuperació de terres rares procedents de **fluids de cracking catalític**. En aquest cas s'ha fet ús d'un tipus de bacteri heterotròfic denominat *Gluconobacter oxydans* un bacteri gramnegatiu capaç de generar àcid acètic amb capacitat lixiviant al oxidar carbohidrats. Els estudis de Thomson (2018) demostren que s'han assolit recuperacions de terres rares del 56% partint d'una concentració en el residu de l'1'5% en massa. (Thomson et al; 2018)

4. Conclusions

- Trobem dos grans grups de residus amb contingut de terres rares. En primer lloc trobem els residus generats en processos metal·lúrgics. En segon lloc tenim els residus d'aparells electrònics i tecnològics.

Les mostres més significatives per a cada un d'ells són els fosfoguixos, els materials estèrils miners (fangs vermells i residus de mines d'apatita i monazita) i les cendres per al primer grup de residus mencionat. Els imants permanents (de Sm i Nd), les bateries, els fluids de cracking catalític, la pols per polir vidres, els additius en vidres i ceràmiques i els fòsfors per al segon grup de residus mencionat.

- Els residus electrònics i tecnològics contenen en general concentracions de terres rares superiors que els residus d'origen metal·lúrgic (podent preconcentrar aquest darrer grup i amb excepcions com les ceràmiques). No obstant dins de cada gran grup hi ha variabilitat i diferències tant de composicions com de proporcions entre residus.

- o Les **cendres** procedents de la combustió del Carbó tindrà composicions disperses segons l'origen del carbó sent el ceri el més abundant en tots els casos (amb concentració de 345 ppm en cendres d'origen Polonès).

Els **fosfoguixos** tenen concentracions d'entre el 0,1% i l'1% segons la roca fosfatada originària de la qual prové (sent superior amb les sedimentàries que amb les ígnies). Actualment se'n generen 224 mill. anuals al món. Les mostres més riques les trobem a Bèlgica (1450 i 2310 ppm de La i Ce respectivament).

Els **fangs vermells** procedents del processament de bauxita generen 259 milions de tones anuals al món. Residus procedents de Grècia presenten concentracions riques en Ce, La, i Sc (368, 114 i 121 respectivament.)

- o El neodimi és el metall més valuós en **imants permanents**. Aquest residu en auge procedeix d'aparells quotidians com els motors elèctrics i conté concentracions del 29% del metall esmentat. La seva utilitat i demanda el converteixen en un metall crític. D'altra banda les bateries són cada cop més abundants sent les de bateries de níquel les que presenten concentracions més elevades de La i Ce (40,4 i 41,4 g/mg)

Els **fòsfors**, les **pols per polir vidres** i els elements **dopants de vidres** presenten variabilitat de composicions. El primer, dependrà del tipus de fòsfor i presentarà majoritàriament Ce(1%). La pols de polir tindrà una composició de terres rares que variarà segons la

superfície abrasada (Sent el La i Ce els més destacats amb % d'entre 25-50 i 15-28 respectivament. Els elements dopants contenen principalment Lantà (40%) en els vidres.

- La recuperació de terres rares es realitza mitjançant àcids minerals. Les terres rares del primer grup de residus (origen metal·lúrgic) presenten quantitats menors que el segon gran grup (electrònics). Això es pot solventar mitjançant processos de concentració (per exemple biopsorció).
 - o La recuperació amb H_2SO_4 és efectiva pels fosfoguixos, fangs vermells, imants permanents, pols de polir, fòsfors i bateries amb eficiències superiors al 50%.
Hi ha altres àcids com HCl, HNO_3 o HF capaços de lixiviar residus com escòries mineres d'Apatita o substituir el H_2SO_4
- Actualment, tan sols es recupera un 7% i 6% de les terres rares lleugeres i pesades respectivament a Europa. Resta un marge de millora esperançador si tenim en compte la efectivitat dels processos de recuperació emergents (per exemple, la Biolixiviació)
- La Biolixiviació es presenta com una alternativa a l'ús d'àcids minerals potencialment impactants al medi ambient (l'acidificació de sols i l'emissió de gasos tòxics). Es tracta d'un procés hidrometal·lúrgic que s'aprofita de la capacitat generadora d'àcids lixivians per certs microorganismes. Els microorganismes autotròfics i heterotròfics més destacats que han donat lloc a resultats exitosos han estat *Aspergillus niger* i *Shewanella putrefaciens* generadors d'àcid acètic i àcid cítric. Aquests lixivians han donat lloc a recuperacions força efectives pels fluids de cracking (56%) o pels imants permanents i bateries de Níquel
-

5. Bibliografia

Acah, A. (2017). Application of rare earths in fluid catalytic cracking: A review. *Journal of Rare earths*. Vol. 35. P.941-956.

Barmettler, F; Castelberg, C; Fabri, C i Brandl, H. (2016). Microbial mobilisation of rare earth elements from mineral solids, a mini review. *AIMS microbiology*. Vol. 2(2) P.190-204.

Binnemans, K; Tom, P; Müller, T; Yurramendi, L. (2018). Rare Earths and the Balance Problem: How to Deal with Changing Markets? *Journal of sustainable metallurgy*. Vol.4. p126-146.

Binnemans, K; Tom, P; Blanpain, B; Van Gerven, T i Pontikes, Y. (2015). Towards Zero-waste valorisation of rare-earth containing industrial process residues: a critical review. *Journal of cleaner production*. Vol. 99. P. 17-38.

Binnemans, K; Jones, P.T; Blanpain, B; Van Gerven, T; Yang, Y; Waltor, A i Buchert, M; (2013). Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of cleaner production*. Vol. 51 P. 1-22.

Borra, C; Vlugt, T; Yongxiang, Y; Offerman, SE. (2018). Recovery of Cerium from glass polishing waste: a critical review. *Metals*

Canovas, C.R; Pérez-López, R; Macías, F; Chapron, S; Nieto, J.M; Pellet-Rostaing, S. (2017) Exploration of fertilizer industry wastes as potential source of critical raw materials. *Journal of cleaner production*. Vol. 143. P497-505.

Chunfa, L; Zhenyuan, L; Yanliang, Z; Jingyuan, C Liqin, Z i Li, W. (2017). Selective extraction and recovery of rare earth metals from waste fluorescent powder using alkaline roasting-leaching process. *Journal of rare earths*. Vol. 35. P.1008.

Creces, J. (2012). Escasez de tierras raras amenaza a la industria electrónica. *Ciencia y tecnología*. Des de creces.cl.

Das, S; Gaustad, G; Sekar, A; Williams, E. (2018) Techno-economic analysis of supercritical extraction of rare earth elements from coal ash. *Journal of cleaner production*. Vol. 189. P. 539 551.

Dotto, D; Moura, A; Marcelo, H. (2018). Evaluation of Neodymium and Praseodymium Leaching Efficiency from Post-consumer NdFeB Magnets. *Journal of Sustainable Metallurgy*. Vol. 4. P. 288-294.

Gergoric, M; Ravaux, C; Steenari, B; Espegren, F; Retegan, T. (2018) Leaching and Recovery of Rare Earth-elements from neodymium magnet waste using organic acids. *Metals*. Vol. 8 Issue 9.

Guanming, Q; Xikum, L; Tai, Q; Haitao, Z; Honghao, Y i Ruiting, M. (2007). Application of rare earths in advanced ceramic materials. *Journal of rare earths*. Vol. 25, P. 281-286.

Guerrero, J. (2011). Biotecnología en la disolución y recuperación de metales lixiviación bacteriana. Des de scribd.com.

Gupta, C; Krishnamurthy, N. (2005). Extractive metallurgy of rare Earths. *crc press*.

Henderson, P. (1984). Rare earth element geochemistry. *Developments in geochemistry*.

Hirajima, T; Bissombolo, A; Keiko Sasaki, K; Nakayama, H; Hirai, H i Tswnekawa, M. (2005) Floatability of rare earth phosphors from waste fluorescent lamps. *International journal of mineral processing*. Vol.77. P.187-198.

Kulczycka, J; Kowalski, Z; Smol, M; Wirth, H. (2016). Evaluation of the recovery of rare earth elements from phosphogypsum waste- case study if the Wizów. *Journal of cleaner production*. Vol. 113, P. 345-354.

Lao, X; Xu, X; Cheng, H;Liu, H; Liang, L. (2019) Effect of rare-earth oxides on microstructure and thermal shock resistance of Al₂O₃-SiC_w composite ceramics for solar thermal storage *Ceramics International*. Vol. 45. P. 2003-2011.

Li, L; Xu, S; Ju, Z; Wu, F. (2009). Recovery of Ni, Co, rare earths from spent Ni-metal hydride batteries. *Hidrometallurgy*. Vol. 100 P. 41-46.

Lixandru, A; Venkatessan, P; Jönson, C; Poenaru, I; Hall, B; Yang, Y; Walton, A; Güth, K; Gaug, R i Gutfleisch, O. (2017) Identification and recovery of rare-earth permanent magnets from waste electrical and electronic equipment. *Waste management*. Vol. 68. P.482-489.

Lopez, G. (2015) Metales de las tierras raras (I) por el profesor Dr Gregorio académico. *Academia de ciencias de la región de Murcia*. Des de um.es

Maidel, M; Ponte, M I Ponte, H. (2018) Recycling lanthanum from effluents of elektrokintic treatment of FCC spent catalyst, using a selective precipitation technique. *Separation and purification technology*. Vol. 210. P.251-257.

Mantilla Figueroa i L.C i Mesa, A. (2002). Estudio Geoquímico de los elementos de tierras raras en las fluoritas de las minas de palestina y el Llanito en el departamento de Santander. Boletín de Geología. Vol. 24. N.39.

Martin-Cid, A; Salazar, D; Schönhöbel, A.M; Garitaonandia, J.A; Barandiaran, J:M; Hadjipanayis, G.C. (2018) Magnetic properties and phase stability of tetragonal $Ce_{1-x}Sm_xFe_9Co_2Ti$ 1:12 phase for permanent magnets. Vol.749. P.640-644.

Mingming, Y; Shuya, P; Guangjun, M; Xiaodong, C. (2016). Recovering Y and Eu from Waste Phosphors Using Chlorination Roasting-Water Leaching Process. Minerals. T6. Vol.24 N39.

Miningpress, (2017). Tierras raras en argentina, qué son y para qué sirven. Minería. Desde miningpress.com

Enernews. (2015). Tierras raras en Argentina, dónde están, qué son y para qué sirven. El dominio de China. Desde enernews.com

Morais, C i Ciminelli, S. (2004). Process development of recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. *Science direct, hydrometallurgy*. Vol. 73. P.237-244.

Mutlu, B; Cantoni, B; Turolla, A; Antonelli, M; Hsu-Kim, H i Weisner, M. (2018). Application of nanofiltration for Rare Earth Elements recovery from coal fly ash leachate: Performance and cost evaluation. Chemical Engineering Journal. Vol. 348. P. 309-317.

Peelman, S; Kooijman, D; Sietsma, J; Yang, Y. (2018). Hydrometallurgical recovery of Rare Earth elements from mine tailings and WEEE. Journal of sustainable Metallurgy. Vol. 4, Issue 3, P. 367 – 377.

Qu, Y; Lian, B. (2013). Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using penicillium tricolor RM10. *Bioresource technology*. Vol. 136 P.16-23.

Saez, R; Cascales, C; Porcher, P i Maestro, P. (2000). Tierras raras: materiales avanzados. Investigación química UCM.

Sakai, T; Yoshinaga, H; Miyamura, H; Kuriyama, N; Ishikawa,H. (1992). Rechargeable hydrogen batteries using rare-earth-based hydrogen storage alloys. Journal of alloys and compounds. Vol. 180. P. 37-54.

Sastri, V.S; Bünzli, J.C; Ramachandra Rao, V; Perumareddi, J.R. (2003). Modern Aspects of Rare earths and their complexes. Journal of rare earths.

Sagawa, M; Hirosawa, S; Yamamoto, H; Fujimura, S; Matsuura, S.(1987). Nd, Fe-B permanent magnet materials. *Japanese journal of applied physics*. Vol. 26, P.785,800.

Shao, K; Nayak, A.K; Ghosh, MK i Sarangi, K (2018). Preparation of Sm_2O_3 and Co_3O_4 from SmCo magnet swarf by hydrometallurgical processing in chloride media. *Journal of Rare Earths*. Vol. 36. P.725-732

Smith, K. (2015). Heavy rare earths, permanent magnets, and renewable energies: An imminent crisis. *Energy Policy*. Vol. 79. P. 1-8.

Sommer, P; Rotter, V.S; UeberScchaar, M. (2015). Battery related cobalt and REE flows in WEEE treatment. *Waste management*. Vol.45. P.298-305.

Tao, X i Huiking, P. (2009). Formation cause, composition analysis and comprehensive utilization of rare earth solid wastes. *Science direct*. Vol. 27 P. 1096.

Thomson, V; Gupta, M; Jin, H; Vahidi, E; Yim, M; Jindra, M; Nguyen, V; Fujita, Y; Sutherland, J; Jiao, Y i Reed, D. (2018) Techno-economic and Life Cycle Analysis for Bioleaching Rare-Earth Elements from Waste Materials. *Sustainable Chemistry and Engineering*. Vol. 6(2) P.1602-1609.

Tunsu, C; Ekberg, C i Retegan, T. (2014) Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury. *Hydrometallurgy*. Vol. 144-145, P.91-98.

Willner, J i Fornalczyk, A. (2013). Extraction of metals from electronic waste by bacterial leaching. *Environmental protection Engineering*. Vol. 39, N. 1.

World Coal institute (2018). Coal production. Desde worldcoal.org

Xie, J; Wang, Z; Lu, S; Wu, D. (2014) Removal and recovery of phosphate from water by lanthanum hydroxide materials. *The chemical engineering journal*.

Yang, F; Fukiko, K; Yuzo, B; Noriho, K i Masahiro, G. (2013). Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system. *Journal of hazardous materials*. Vol. 254, 255. P. 79-88.

Zhan, W; Guo, Y; Gong, X; Guo, Y; Wang, Y i Lu, G. (2014) Current status and perspectives of rare earth catalytic materials and catalysis. *Chinese journal of catalysis*. Vol. 35. P.1238-1250.

Zhanheng, C. (2011). Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of rare earths*. Vol. 29 P. 1.